

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-207067

(43)Date of publication of application : 07.08.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
 C08F220/18
 C08F220/38
 C08K 5/36
 C08L 33/14
 H01L 21/027

(21)Application number : 09-005664

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 16.01.1997

(72)Inventor : SATO KENICHIRO
 FUJIMORI TORU
 AOSO TOSHIAKI

(54) POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION TO BE EXPOSED TO FAR ULTRAVIOLET RAYS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the positive photosresist composition to be exposed to 170-220nm short ultraviolet rays high in transparency in this region, good in light decomposability and acid generation efficiency, high in sensitivity and storage stability, and resistant to dry etching by using a specified copolymer having an alkali-soluble protective group to be decomposed by action of an acid in the molecule.

SOLUTION: This photoresist comprises the copolymer having the alkali-soluble protective group decomposable with an acid in the molecule, and a compound to be allowed to release an acid by exposure. This copolymer comprises the repeating units derived from a monomer having an aliphatic cyclic hydrocarbon group in the molecule and the repeating units derived from a monomer represented by the formula in which R1 is an H atom or an alkyl group group; each of R2-R4 is an alkyl group; and A is a simple bond or an alkylene or ether or thioether group or a combination of optional ≥ 2 of them.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-207067

(43)公開日 平成10年(1998)8月7日

(51)Int.Cl.⁶

G 03 F 7/039
C 08 F 220/18
220/38
C 08 K 5/36
C 08 L 33/14

識別記号

601

F I

G 03 F 7/039
C 08 F 220/18
220/38
C 08 K 5/36
C 08 L 33/14

601

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 23 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願平9-5664

(22)出願日

平成9年(1997)1月16日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 藤森 亨

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 育合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】

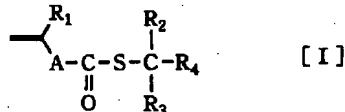
【課題】 170～220nmの露光光に対して透明性が高く且つ光分解性、酸発生効率が良く、高感度で保存安定性の優れた、170～220nmの露光光を利用したリソグラフィーにおいて優れた遠紫外線露光用感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 酸の作用により分解するアルカリ可溶性基の保護基を分子内に有する樹脂が特定の構造の単量体の繰り返し単位と分子内に脂肪族環状炭化水素部位を有する単量体の繰り返し単位を含有する共重合体を含有する170～220nmの波長の遠紫外線露光用感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸の作用により分解するアルカリ可溶性基の保護基を分子内に有する樹脂、および露光により酸を発生する化合物を含有する遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、該酸の作用により分解するアルカリ可溶性基の保護基を分子内に有する樹脂が下記一般式【I】で表される単量体の繰り返し単位と分子内に脂肪族環状炭化水素部位を有する単量体の繰り返し単位を含有する共重合体であることを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



式中、

R_1 ：水素原子およびメチル基から選択された置換基を表す。

$\text{R}_2 \sim \text{R}_4$ ：各々アルキル基（互いに結合して環を形成してもよい）よりなる群から選択された置換基を表す。

A：単結合またはアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルファンアミド基よりなる群から選択された単独あるいは2つ以上の組み合わせの置換基を表す。

【請求項2】 前記共重合体において、塗膜状態での170～220nmの光に対する膜厚1.0μm当りの光学濃度が0.40μm⁻¹以下であることを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は170～220nmという非常に短波長の光で露光する場合に好適な、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネルなどの製造に用いられるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子等の微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野においては、デバイスのますますの高密度化、高集積化に関する要求が高まっている。これに伴いパターンの微細化を実現するためのフォトグラフィー技術に対する要求性能は厳しさを極めている。この微細化技術の一翼を担っているのがフォトレジストの高解像力化であり、また露光光の短波長化である。

【0003】 一般に、光学系の解像度 ($\text{R}_{\text{e}} \text{s}$) はレーリーの式、すなわち $\text{R}_{\text{e}} \text{s} = k \cdot \lambda / \text{NA}$ (k はプロセスファクター、 λ は露光光源の波長、NAはレンズの開口数) で表すことができる。この式からより再現線幅を小さくし、微細なパターンを解像するためには（すなわ

ち高解像力を得るために）露光時の波長を短くすればよいことがわかる。確かに、最小再現線幅の縮小とともに露光波長は高圧水銀灯のg線（436nm）、i線（365nm）へと移行し、更にKrFエキシマレーザー（248nm）を使用したデバイス製造が検討されている。そして、更なる微細加工に対してはより短波なエキシマレーザー、中でもArF（193nm）の利用が有望視されている。

【0004】 一方、この短波長光で露光されるフォトレジストの方に目を移すと、従来製造化につながってきた単層レジストではなく、表面リソグラフィーを利用した2層以上の多層レジスト系での高集積化も検討されている。しかし、これまで多層レジストの実用化を阻んできたプロセスの煩雑化は依然として問題である。また、KrFエキシマレーザーを初めとするエキシマレーザーの場合、ガス寿命が短いこと、そもそも露光装置自体が高価なことのため、レーザーのコストパフォーマンスを高める必要があると一般にされている。これに答えたのがKrFエキシマレーザー露光用途から主流となつたいわゆる化学增幅型レジストである。化学增幅型レジストは露光により系内の触媒量存在する光酸発生剤から酸が発生し、その触媒量の酸によりバインダーあるいは低分子化合物のアルカリ可溶性基の保護基を触媒反応的に脱離させ、アルカリ現像液に対する溶解性のディスクリミネーションを確保するという仕組みである。化学增幅型レジストは光反応により発生した酸を触媒反応的に利用することから高感度化が期待できる。

【0005】 化学增幅型レジストは一般に、主に光酸発生剤と酸の作用により分解するアルカリ可溶性基の保護基を分子内に有する樹脂を組み合わせた通称2成分系、上記2つに酸の作用により分解するアルカリ可溶性基の保護基を分子内に有する低分子化合物を更に含有する2.5成分系、光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂、酸の作用により分解するアルカリ可溶性基の保護基を分子内に有する低分子化合物を含有する3成分系に大別される。本発明の共重合体は上記酸の作用により分解するアルカリ可溶性基の保護基を分子内に有する樹脂（酸分解性基を有する樹脂）に相当する。

【0006】 ところで、露光光が短波長になることにより新たな問題が生じた。すなわち露光光に対する透明性とドライエッキング耐性の両立である。この点に関してはこれまでバインダーが主に担ってきた。ところがこれまで、i線レジスト用アルカリ可溶性樹脂として幅広く利用してきたノボラック樹脂、さらにKrFエキシマレーザーレジスト用のベースポリマーとして利用されてきたポリp-ヒドロキシスチレンは、本発明のターゲットとする170nm～220nmという波長領域では高い光学濃度を有するため事実上使用できない。このため、光透明性を有し、かつドライエッキング耐性の高い樹脂の開発が待望された。

【0007】これに対する回答の一つが脂肪族環状炭化水素部位の導入であり、今一つが芳香族化合物の一つであるナフタレン骨格の利用である。特に脂肪族環状炭化水素部位によりドライエッキング耐性と透明性が両立可能なことは、Journal of Photopolymer Science and technology vol.3, p439, 1992. をはじめ数々の報告例がある。

【0008】一方、酸分解性基の選択は特にレジストの感度や解像度、さらには経時安定性をも左右する重要なことである。これまで、カルボン酸類を保護する酸分解性基としてはt-ブチルエステル等の3級アルキルエステル類や、テトラヒドロピラニルエステル、エトキシカルエステル等のアセタールエステル類が主に報告されている。しかし、酸分解性基としてのt-ブチルエステル基は脱離能力が低いために感度が低下してしまうという難点がある。一方、テトラヒドロピラニルエステル、エトキシカルエステルは逆に常温でも分解してしまうため経時安定性に大きな問題を抱えていた。また、公開特許公報5-346668には3-オキソシクロヘキシルエステル基を酸分解性基が提案されているが、これも感度の点で必ずしも満足いく物ではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、感度と経時安定性を同時に満足するカルボン酸類の保護基をどのように設計したらよいか必ずしも明確ではなかった。従って、本発明の目的は、170～220nmという波長領域の光に対して十分透明であり、かつドライエッキング耐性があるとともに、高感度で保存安定性の優れた遠紫外線露光用ポジ型フォトレジストを提供することにある。

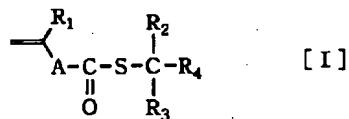
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、酸の作用により分解するアルカリ可溶性基の保護基（酸分解性基）を分子内に有する樹脂に対する脂肪族環状部位の導入と酸分解性基の変更により課題が解決されることを見い出し、この知見に基づき本発明に到達した。すなわち、本発明に係わるポジ型フォトレジスト組成物は下記構成である。

（1）酸の作用により分解するアルカリ可溶性基の保護基を分子内に有する樹脂、および露光により酸を発生する化合物を含有する遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、該酸の作用により分解するアルカリ可溶性基の保護基を分子内に有する樹脂が下記一般式【I】で表される単量体の繰り返し単位と分子内に脂肪族環状炭化水素部位を有する単量体の繰り返し単位を含有する共重合体であることを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0011】

【化2】



【0012】式中、

R₁：水素原子およびメチル基から選択された置換基を表す。

R₂～R₄：各々アルキル基（互いに結合して環を形成してもよい）よりなる群から選択された置換基を表す。

10 A：単結合またはアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルファンアミド基よりなる群から選択された単独あるいは2つ以上の組み合わせの置換基を表す。

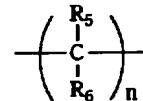
【0013】（2）前記共重合体において、塗膜状態での170～220nmの光に対する膜厚1.0μm当りの光学濃度が0.40μm⁻¹以下であることを特徴とする上記（1）に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。R₂～R₄

20 のアルキル基としては同一でも異なっていてもよく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。R₂～R₄のうち二つが結合して形成する環としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。連結基Aのアルキレン基は下記一般式で表される。

【0015】

【化3】



【0016】式中、

R₅、R₆：各々水素原子、アルキル基を表し、両者は同一でも異なっていてもよく、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。

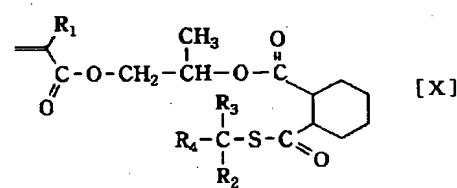
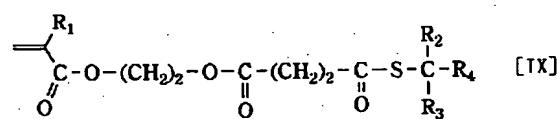
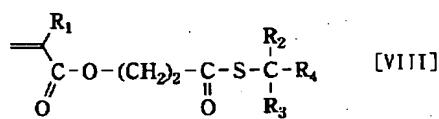
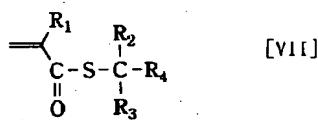
n：1～10の整数を表す。

40 【0017】本発明における一般式【I】で表される単量体の中で、以下の一般式で表される化合物が好ましい。

【0018】

【化4】

5



【0019】式中、 $R_1 \sim R_4$ は上記式〔I〕中の $R_1 \sim R_4$ と各々同義である。本発明における一般式〔I〕で表される単量体の具体例を以下に挙げるが、本発明の内容が、これらに限定されるものではない。

[0020].

〔化5〕

30

【0021】

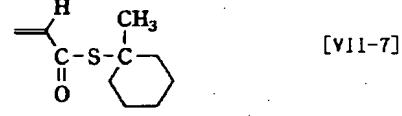
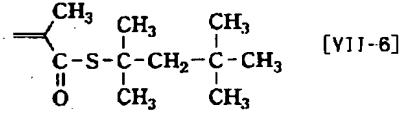
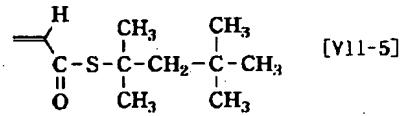
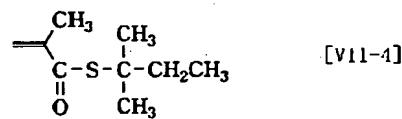
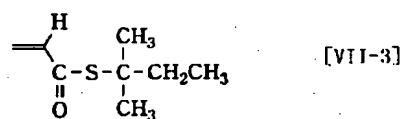
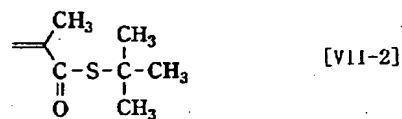
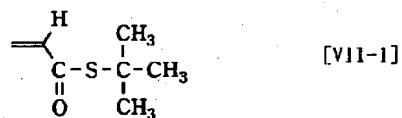
【化6】

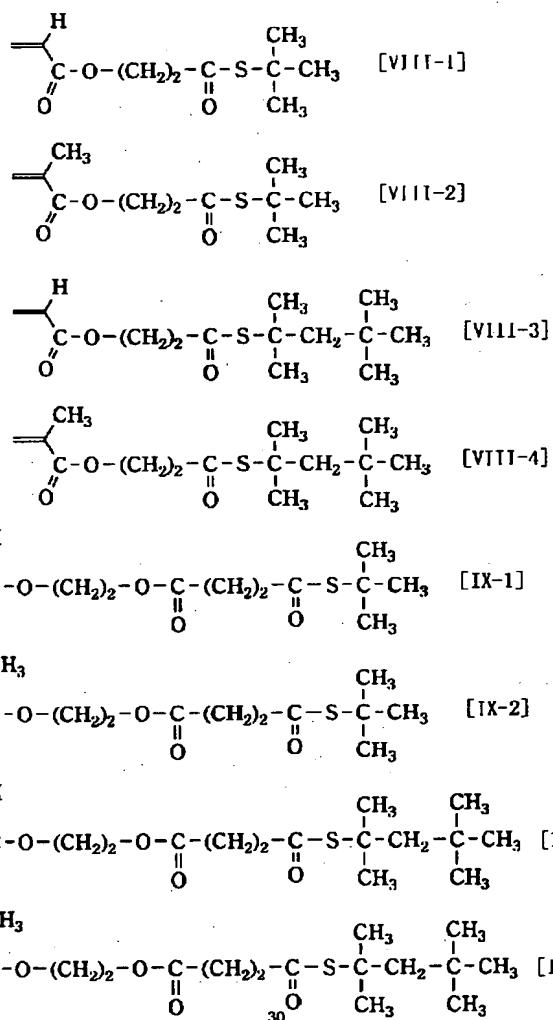
40

40

50

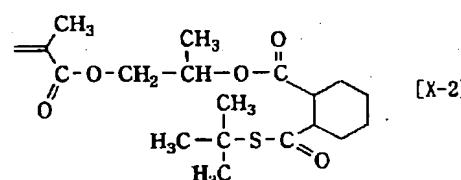
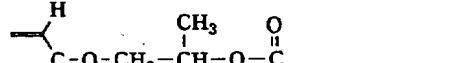
1





【0022】

【化7】



【0023】本発明の、酸の作用により分解するアルカリ可溶性基の保護基としてアルキルチオールエステルを導入した単量体は、S. Masamune et.al. J. Am. Chem. Soc., 97, 3515 (1975) や、B. Neises et.al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 522 (1978) 等記載の方法で対

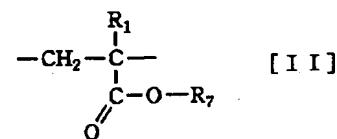
応するカルボン酸から合成することができる。

【0024】次に脂肪族環状炭化水素部位を有する単量体の繰り返し単位について説明する。脂肪族環状炭化水素部位を有する単量体の繰り返し単位は、例えば下記一般式 [II] あるいは [III] で表される。

【0025】

【化8】

40



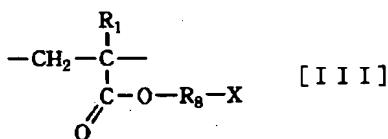
【0026】式中、

R_7 : 1 個の脂肪族環状炭化水素置換基よりなる群から選択された置換基を表す。

【0027】

【化9】

50



【0028】式中、

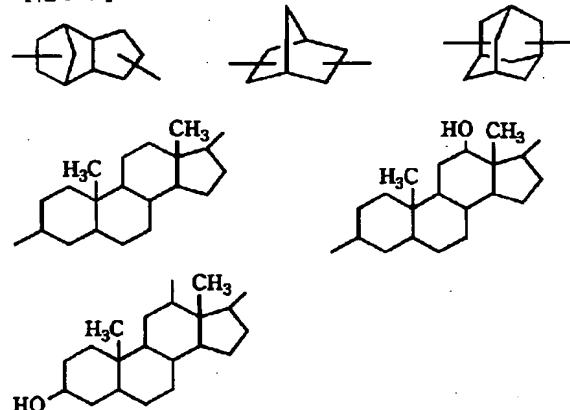
R_8 : 2価の脂肪族環状炭化水素部位を含有する連結基よりなる群から選択された連結基を表す。

X : COOH 、 OH 、 COOR_{10} 、 OR_{10} よりなる群から選択された置換基を表す。

【0029】 R_7 の1価の脂肪族環状置換基としては、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノルボルナンエポキシ基、シクロヘキシリル基、メンチル基等を挙げることができる。 R_8 の2価の脂肪族環状部位を含有する連結基の脂肪族環状部位としては以下のような部分構造を挙げることができる。

【0030】

【化10】



【0031】また上記脂肪族環状部位とエステル残基、 X 基をつなぐ R_8 内の連結基としては単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基等の2価の有機連結基を挙げることができる。ただし、連結基は1つあるいは2つ以上を組み合わせて用いることができる。 R_{10} は t -ブチル基、 t -アミル基等の3級アルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 等のアルコキシエチル基、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 等のアルコキシメチル基等の酸の作用により分解する置換基よりなる群から選択された置換基を表す。

【0032】本発明の一般式【I】で表される酸の作用により分解するアルカリ可溶性基の保護基（酸分解性基）としてチオールエステル基を分子内に有する単量体の繰り返し単位と分子内に脂肪族環状炭化水素部位を有する単量体の繰り返し単位を含有する共重合体において

て、一般式【I】で表される単量体の繰り返し単位の量は全繰り返し単位を基準として、5モル%～80モル%であり、好ましくは10モル%～70モル%である。一方、分子内に脂肪族環状炭化水素部位を含有する単量体の量は全繰り返し単位を基準として、95モル%～20モル%であり、好ましくは90モル%～30モル%である。一般式【I】で表される単量体の繰り返し単位の量が5モル%未満の場合には、本発明の効果が発現せず、逆に80モル%を越えた場合にはドライエッキング耐性の劣化が見られる。

【0033】また、上記単量体以外にも下記の様な単量体を繰り返し単位として共重合させることができるが、これに限られるものではない。これにより、前記樹脂に要求される性能、特に（1）塗布溶剤に対する溶解性、（2）製膜性（ガラス転位点）、（5）アルカリ現像性、膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、（6）未露光部の基板への密着性、（7）ドライエッキング耐性、の微調整が可能である。

【0034】このような共重合単量体としては以下のようなものを挙げることができる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。このような単量体の添加量は前記一般式【I】で表される単量体および脂肪族環状部位を含有する単量体の総モル数に対して99モル%以下である。好ましくは90モル%以下であり、さらに好ましくは80モル%以下である。99モル%を越えた場合には、本発明の効果が発現しない。

【0035】このような他の単量体としては、具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸エチルヘキシリル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 t -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペントエリスリトールモノアクリレートなど）；

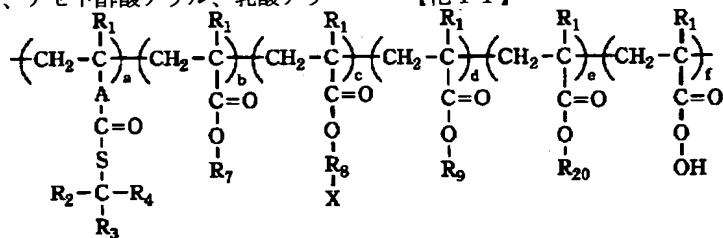
【0036】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい。）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 t -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシリルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロール

プロパンモノメタクリレート、ペントエリスリトールモノメタクリレートなど) ;

【0037】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。) N, N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど;

【0038】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N, N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど;

【0039】アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリ



【0043】式中、R₁~R₄、R₇、R₈、A、Xは前記のものを表す。

R₉ : 3級アルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、アルコキシエチル基、アルコキシメチル基、3-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基を表す。

R₂₀ : メチル基、エチル基、プロピル基、ISOプロピル基、n-ブチル基を表す。

a : 5~80

b : 0~70

c : 0~95

d : 0~50

e : 0~50

f : 0~50

a+d ≥ 30, b+c ≥ 50, a+b+c+d+e+f

= 100

を表す。

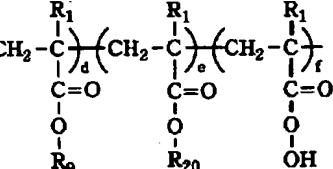
ルなど)、アリルオキシエタノールなど;

【0040】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)；マレイン酸あるいはスマール酸のジアルキルエステル類(例えばジメチルマレート、ジブチルマレートなど)又はモノアルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般式【I】で示される繰り返し単位と共に重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0041】本発明の共重合体としては以下の一般式で表される様なものを挙げることができるが、これらに限られるものではない。

【0042】

【化11】



【0044】本発明の共重合体の重量平均分子量は2,000~200,000である。重量平均分子量が2,000未満では耐熱性やドライエッキング耐性の劣化が見られるため好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど好ましくない。本発明においては、酸分解性基を有する樹脂においては、170~220 nmの波長の露光光に対する光学濃度が0.35 μm⁻¹以下が好ましく、より好ましくは0.32 μm⁻¹以下、更に好ましくは0.30 μm⁻¹以下である。また、上記樹脂と光酸発生剤を加え、感光性樹脂組成物とし、この組成物を製膜した場合、光学濃度が0.40 μm⁻¹以下であり、好ましくは0.36 μm⁻¹以下、より好ましくは0.32 μm⁻¹以下である。ここで上記光学濃度は、酸分解性基を有する樹脂又は光酸発生剤および酸分解性基を有する樹脂を後記レジスト塗布溶剤に溶解させ、石英

基板上に塗布、乾燥することにより製膜した場合の塗膜50

の1. $0 \mu\text{m}$ 当たりの光学濃度を、紫外線吸収測定装置を使用し測定した値である。

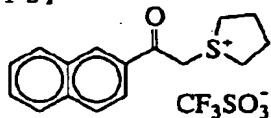
【0045】また本発明の一般式【I】で表される単量体の繰り返し単位と分子内に脂肪族環状炭化水素部位を有する単量体の繰り返し単位を含有する共重合体の組成物中の添加量は全固形分に対して40~99重量%であり、好ましくは50~97重量%である。

【0046】本発明の共重合体は、アゾ化合物などを開始剤とするラジカル重合をはじめとする通常の方法により合成できる。次に本発明の一般式【I】で表される単量体の繰り返し単位と分子内に脂肪族環状炭化水素部位を有する単量体の繰り返し単位を含有する共重合体は光酸発生剤との組み合わせでポジ型フォトレジストを形成する。

【0047】次にこの光酸発生剤について説明する。光酸発生剤の必要要件は、(1) 露光光に対する透明性(ただし光ブリーチ性がない場合)、(2) レジスト感度を確保するために十分な光分解性、であり、つまり合の矛盾する性能が要求されている。しかし、この矛盾する必須要件を満たす分子設計指針は明確でないのが現状であるが、以下のような化合物を本発明の光酸発生剤として挙げることができる。例えば、特開平7-25846号公報、特開平7-28237号公報、特開平7-92675号公報、特開平8-27102号公報記載の2-オキシシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルfonyum塩類、および、N-ヒドロキシシクシンイミドスルフォネート類、さらには J. Photopolym. Sci. Technol., Vol17, No3, p 423 (1994) 等に記載されている下記一般式【IV】で示されるスルfonyum塩、下記一般式【V】で示されるジスルフォン類、下記一般式【VI】で表される化合物を挙げることができる。

【0048】

【化12】



【IV】

$\text{R}_{14}-\text{SO}_2\text{SO}_2-\text{R}_{15}$

【V】

$\text{R}_{16}-\text{SO}_2-\text{C}(\text{N}_2)-\text{SO}_2-\text{R}_{17}$

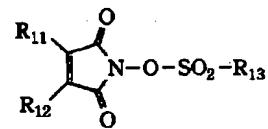
【VI】

【0049】式中、 R_{14} ~ R_{17} は同じでも異なってもよく、アルキル基、環状アルキル基を表す。

【0050】また、下記N-ヒドロキシマレインイミドスルフォネート類も好適である。

【0051】

【化13】



【0052】式中、

R_{11} 、 R_{12} ：それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、シクロアルキル基(ただし、 R_{11} と R_{12} がアルキレン基を介して結合して環を形成しても良い)

R_{13} ：アルキル基、ペルフルオロアルキル基、シクロアルキル基を表す。特にこのN-ヒドロキシマレインイミドスルフォネート類は感度の点で好ましい。

【0053】上記一般式における R_{11} 、 R_{12} の炭素数1~6個のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基を挙げることができる。中でも好ましいのはメチル基、エチル基、プロピル基であり、メチル基、エチル基が更に好ましい。炭素数6個以下のシクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基である。 R_{11} 、 R_{12} がアルキレン鎖により互いに環を形成する場合としては、例えばシクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基を形成する場合を挙げることができる。

【0054】 R_{13} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基を始めとする直鎖の炭素数1~20個のアルキル基や、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基を始めとする分岐した炭素数1~20個のアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数1~16個の直鎖あるいは分岐したアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数4~15個の直鎖あるいは分岐したアルキル基である。ペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロオロエチル基を始めとする直鎖の炭素数1~20個のペルフルオロアルキル基や、ヘptaフルオロイソプロピル基、ノナフルオロtert-ブチル基を始めとする分岐した炭素数1~20個のペルフルオロアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数1~16個の直鎖あるいは分岐したペルフルオロアルキル基である。環状のアルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基の様な單環状の環状のアルキル基や、デカリル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基のような複数環状のアルキル基が挙げられる。

【0055】光酸発生剤の添加量は、ポジ型フォトレジストの全固形分中で0.1~20重量%であり、好ましくは0.5~15重量%、更に好ましくは1~10重量%である。また、上記光酸発生剤以外にも以下に示すよ

うな光酸発生剤を併用してもよい。ただし、これらの光酸発生剤を併用する場合には、その添加量は全レジスト固形分中で2重量%以下にすべきである。更に好ましくは1重量%以下である。

【0056】この様な光酸発生剤としては、たとえば S.I.Schlesinger,Photogr.Sci.Eng.,18,387(1974)、T.S.Bal et al.,Polymer,21,423(1980) 等に記載のジアソニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al.,Macromolecules,17,2468(1984)、C.S.Wen et al.,Teh,Proc.Conf.Rad.Curing ASIA,p478 Tokyo,Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al.,Macromolecules,10(6),1307(1977)、Chem.&Eng.News,Nov.28,p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al.,Polymer J.,17,73(1985)、J.V.Crivello et al.,J.Org.Chem.,43,3055(1978)、W.R.Watt et al.,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,22,1789(1984)、J.V.Crivello et al.,Polymer Bull.,14,279(1985)、J.V.Crivello et al.,Macromolecules,14(5),1141(1981)、J.V.Crivello et al.,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,17,2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al.,Macromolecules,10(6),1307(1977)、J.V.Crivello et al.,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,17,1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al.,Teh,Proc.Conf.Rad.Curing ASIA,p478 Tokyo,Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al.,J.Rad.Curing,13(4),26(1986)、T.P.Gill et al.,Inorg.Chem.,19,3007(1980)、D.Astruc,Acc.Chem.Res.,19(12),377(1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al.,J.Polymer Sci.,25,753(1987)、E.Reichmanis et al.,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,23,1(1985)、Q.Q.Zhu et al.,J.Photochem.,36,85,39,317(1987)、B.Amit et al.,Tetrahedron Lett.,(24)2205(1973)、D.H.R.Barton et al.,J.Chem.Soc.,3571(1965)、P.M.Collins et al.,J.Chem.Soc.,Perkin I,1695(1975)、M.Rudin et al.,Tetrahedron Lett.,(17),1445(1975)、J.W.Walker et al.,J.Am.Chem.Soc.,110,7170(1988)、S.C.Bu

sman et al.,J.Imaging Technol.,11(4),191(1985)、H.M.Houlihan et al.,Macromolecules,21,2001(1988)、P.M.Collins et al.,J.Chem.Soc.,Chem.Commun.,532(1972)、S.Hayase et al.,Macromolecules,18,1799(1985)、E.Reichmanis et al.,J.Electrochem.Soc.,Solid State Sci. Technol.,130(6)、F.M.Houlihan et al.,Macromolecules,21,2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のo-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al.,Polymer Preprints Japan,35(8)、G.Berner et al.,J.Rad.Curing,13(4)、W.J.Mijs et al.,Coating Technol.,55(697),45(1983)、Akzo 3 H.Adachiet al.,Polymer Preprints Japan,37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフオネット等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0057】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al.,J.Am.Chem.Soc.,104,5586(1982)、S.P.Pappas et al.,J.Imaging Sci.,30(5),218(1986)、S.Kondo et al.,Makromol.Chem.,Rapid Commun.,9,625(1988)、Y.Yamada et al.,Makromol.Chem.,152,153,163(1972)、J.V.Crivello et al.,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,17,3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0058】さらにV.N.R.Pillai,Synthesis,(1),1(1980)、A.Abad et al.,Tetrahedron Lett.,(47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al.,J.Chem.Soc.,(C),329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

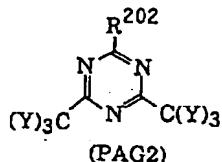
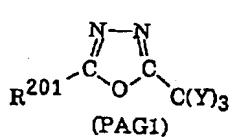
【0059】上記併用可能な活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PAG 2) で表されるS-トリアジン誘導体。

【0060】

【化14】

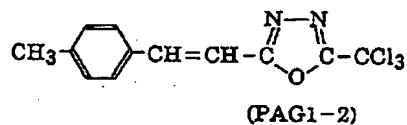
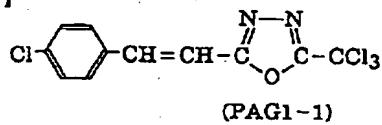
17

【0063】
【化16】

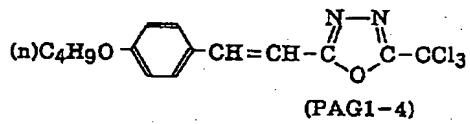
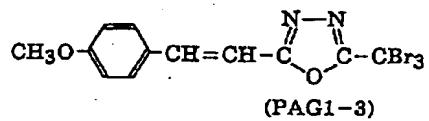
【0061】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下10の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0062】

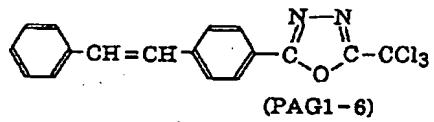
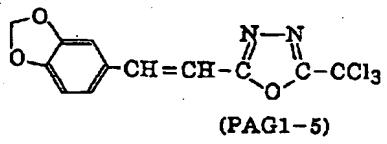
【化15】



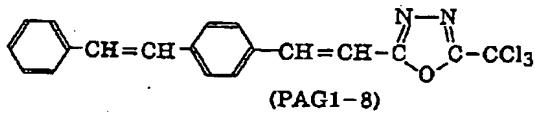
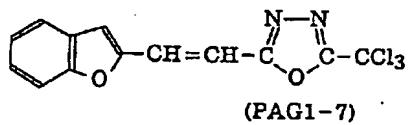
20



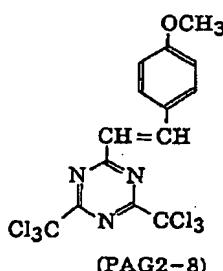
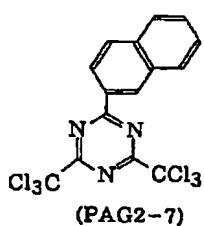
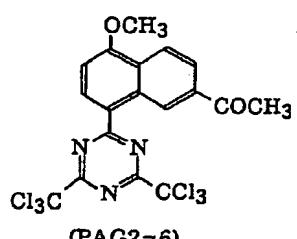
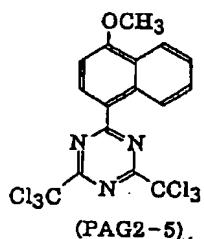
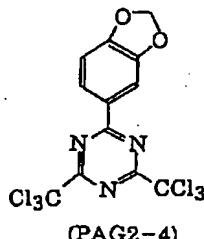
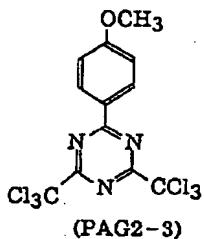
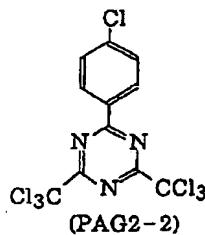
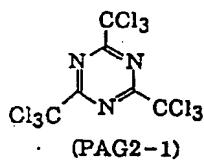
30



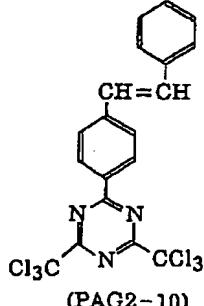
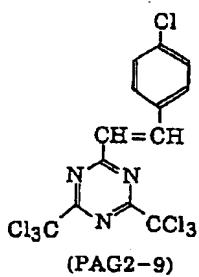
40



50

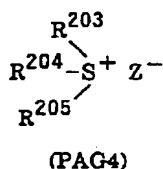
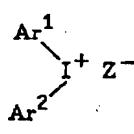


【0064】
【化17】



【0065】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0066】
【化18】



【0067】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。式中、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒロドキシ基、メルカプト基およびハログン原子が挙げられる。

【0068】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数 6～14 のアリール基、炭素数 1～8 のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 1～8 のアルキル基、ニトロ

基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。

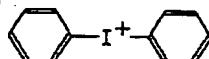
【0069】Z⁻は対アニオンを示し、CF₃SO₃⁻等のペーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペントフルオロベンゼンスルホン酸アニオンを示す。

【0070】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

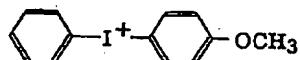
【0071】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0072】

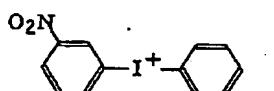
【化19】



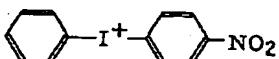
(PAG3-1)



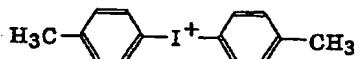
(PAG3-2)



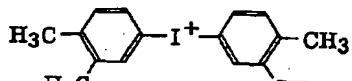
(PAG3-3)



(PAG3-4)



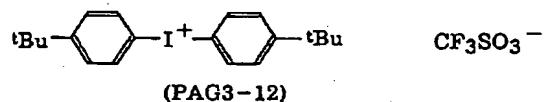
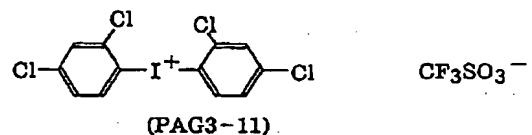
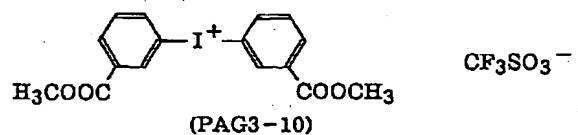
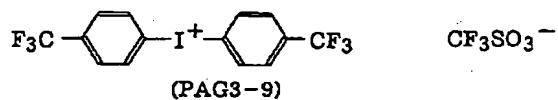
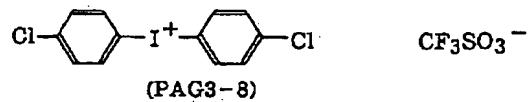
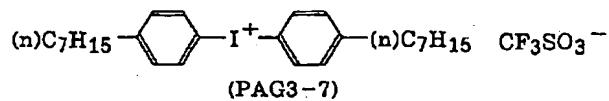
(PAG3-5)



(PAG3-6)

【0073】

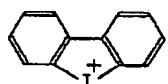
【化20】



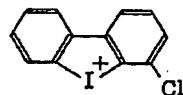
【0074】

【化21】

25



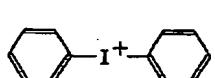
(PAG3-13)

【0075】
【化22】

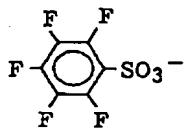
(PAG3-14)



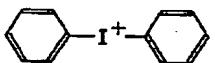
10



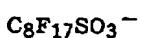
(PAG3-15)



20



(PAG3-16)

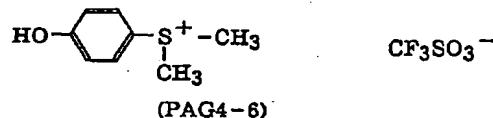
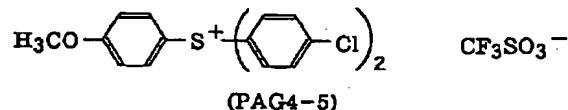
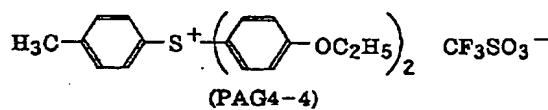
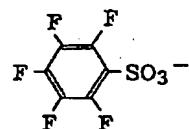
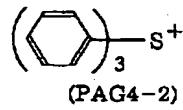
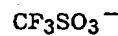
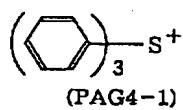


30

40

50

27



[0076]

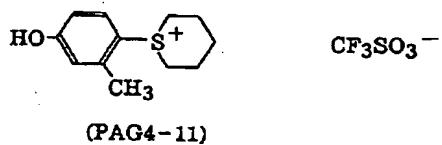
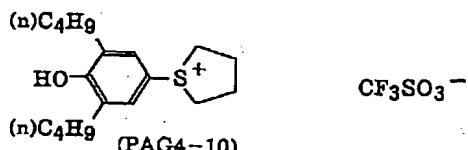
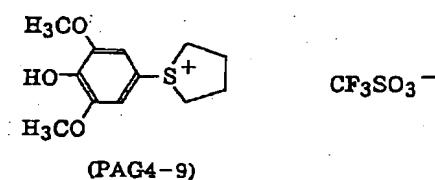
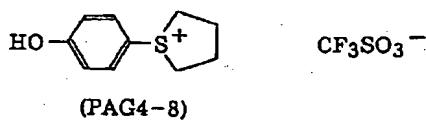
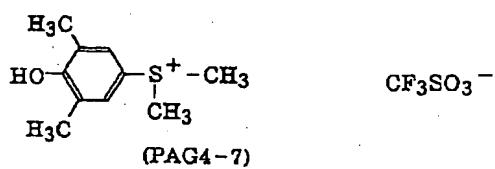
[化23]

30

40

50

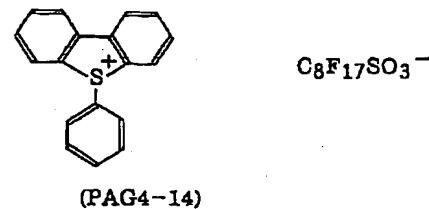
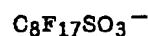
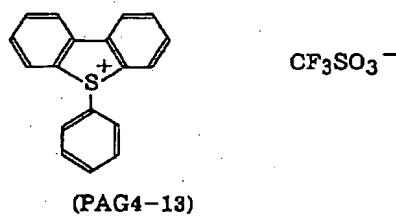
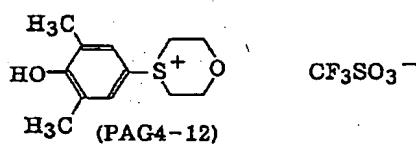
29



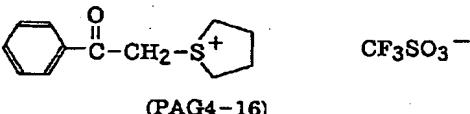
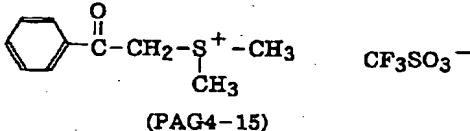
【0077】

【化24】

10



20



30

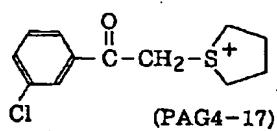
【0078】

【化25】

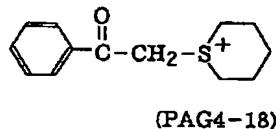
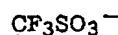
40

50

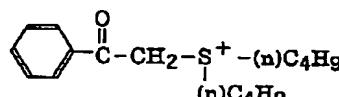
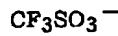
31



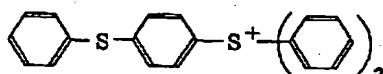
(PAG4-17)



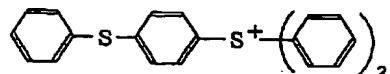
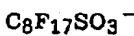
(PAG4-18)



(PAG4-19)



(PAG4-20)

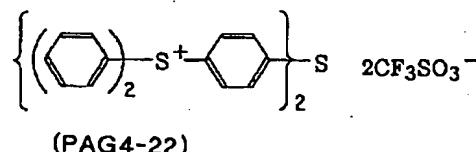


(PAG4-21)

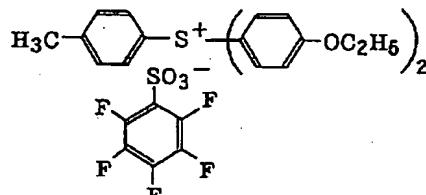


【0079】
【化26】

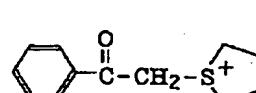
10



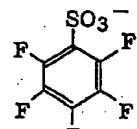
(PAG4-22)



(PAG4-23)



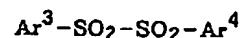
(PAG4-24)



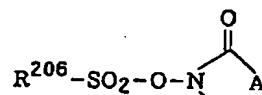
【0080】一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえば J.W.Knapczyk et al., J.Am.Chem.Soc., 91, 145 (1969)、A.L.Maycock et al., J.Org.Chem., 35, 2532, (1970)、E.Goethas et al., Bull.Soc.Chem.Belg., 73, 546, (1964)、H.M.Leicester, J.Am.Chem.Soc., 51, 3587 (1929)、J.V.Crivello et al., J.Polym.Chem.Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0081】(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0082】
【化27】



(PAG5)

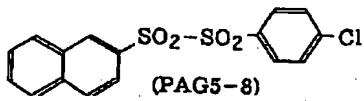
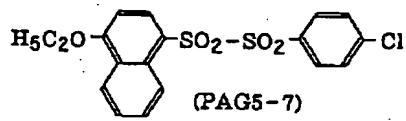
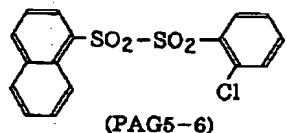
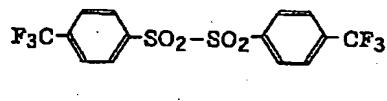
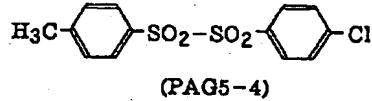
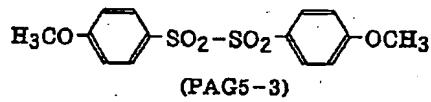
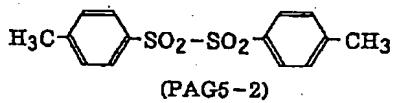
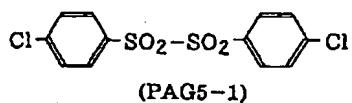


(PAG6)

【0083】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0084】
【化28】

33



【0085】
【化29】

10

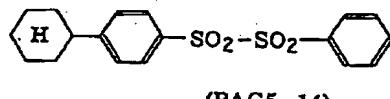
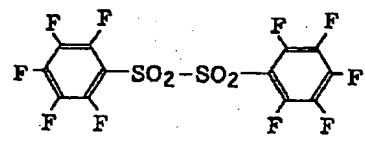
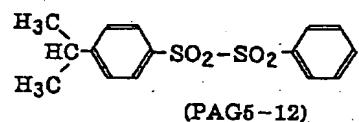
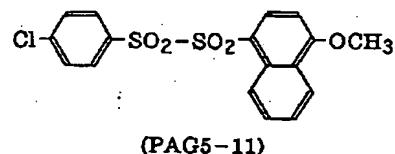
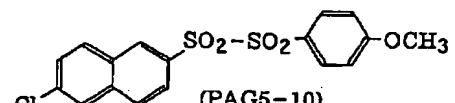
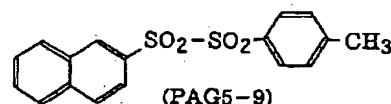
20

30 【0086】
【化30】

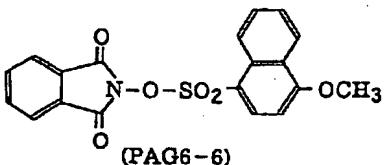
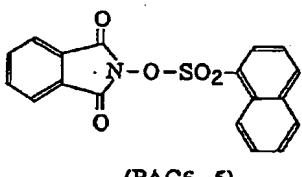
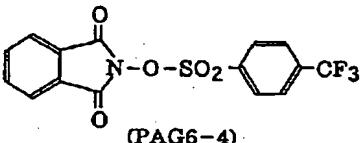
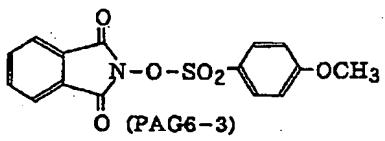
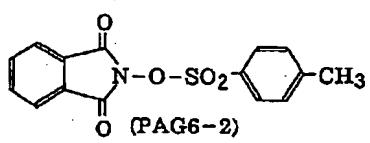
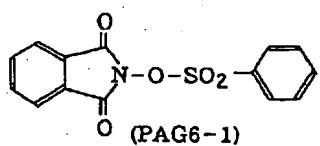
40

50

34



35



【0087】

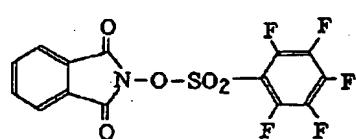
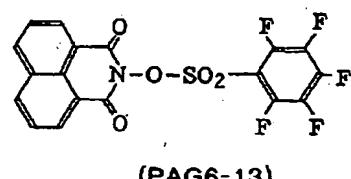
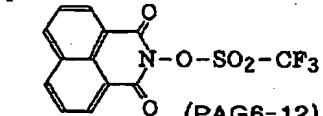
【化31】

10

20

30

40

【0088】
【化32】

【0089】本発明の感光性樹脂組成物には系のアルカリ溶解性を向上させる目的や、系のガラス転移温度を調節し、膜がもろくなったり、耐熱性が劣化したりするこ

とを防ぐ目的で適当なアルカリ可溶性の低分子化合物を添加してもよい。このアルカリ可溶性低分子化合物としては、ジアルキルスルフォンアミド化合物やジアルキルスルフォニルイミド ($-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$) 化合物、ジアルキルジスルフォニルイミド ($-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$) 化合物などの分子内に酸性基を含有する化合物を挙げることができる。このアルカリ可溶性の低分子化合物の含有量は、上記酸によりアルカリ現像液に対する溶解性を増大させる置換基を有する樹脂に対して、40重量%以下が好ましく、より好ましくは30重量%以下であり、更に好ましくは25重量%以下である。

【0090】本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、上記高分子化合物と本発明の光酸発生剤からなる成分が充分に溶解し、かつその溶液がスピンドル法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、ターシャルーブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソブロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0091】また本発明の感光性樹脂組成物の「基本的な」構成成分は、上記光酸発生剤、上記高分子化合物、溶媒（必要に応じてアルカリ可溶性低分子化合物）であるが、必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0092】また、本発明を用いて微細パターンの形成を行う場合の現像液としては、本発明で使用する高分子化合物の溶解性に応じて適当な有機溶媒、またはその混合溶媒、あるいは適度な濃度のアルカリ溶液、水溶液またはその混合物、あるいはアルカリ溶液と適当な有機化合物、有機溶媒との混合物を選択すれば良い。使用される有機溶媒、有機化合物としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペクタノン、シクロヘキサン、2, 6-ジメチルシクロヘキサン、3-メチル-2-シクロペクタノンなど

(3) 樹脂Aの合成

トリシクロデカニルアクリレート

のケトン類、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、シクロペクタノール、シクロヘキサン、2-メチルシクロヘキサン、3-メチルシクロヘキサン、1, 4-ジメチルシクロヘキサン、3, 5-ジメチルシクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサンジオールなどのアルコール類、そのほか、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、ベンゼン、トルエン、キシレン、フェノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤が挙げられる。また、使用されるアルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類や、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジブロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、などの有機アミン類、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トルエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アンモニウム塩などを含む水溶液、または有機溶剤、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0093】本発明の感光性樹脂組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.4~1.5 μm が好ましい。本発明において、露光手段としては、ArFエキシマレーザーステッパー露光など、露光波長が170~220 nmの範囲に含まれるものであればいずれでもよく、特に好ましいのはArFエキシマレーザーステッパーである。

【0094】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、勿論本発明の範囲は、これらに限定されるものでない。

(1) 単量体aの合成

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 522 (1978)に従つて、アクリル酸とt-ブチルチオールを反応させ、得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物である単量体aを合成した。

(2) 単量体bの合成

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 522 (1978)に従つて、共栄社化学製ライトエステルHO-MSとt-ブチルチオールを反応させ、得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物である単量体bを合成した。

【0095】

THF

を溶解させた後、窒素を30分流しながら反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）25mgを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱した。加熱終了後、反応液を室温に戻し、THF 50gを添加し、反応液を希釈したものをヘキサン3Lに再沈す

(8) 比較用樹脂Fの合成

トリシクロデカニルアクリレート	10.3 g
3-オキソシクロヘキシルアクリレート	5.2 g
アクリル酸	1.4 g
THF	25 g

を溶解させた後、窒素を30分流しながら反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）25mgを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱した。加熱終了後、反応液を室温に戻し、THF 50gを添加し、反応液を希釈したものをヘキサン3Lに再沈することにより目的の共重合体を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は31000であった。

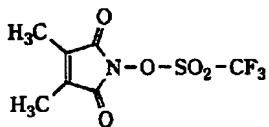
【0103】(9) 光酸発生剤-1の合成

水酸化ナトリウム8gとヒドロキシアミン塩酸塩14gを蒸留水200mLに溶解し、ジメチルマレイン酸無水物25gを加えた後、室温で5時間攪拌し、続けて100℃で3時間加熱攪拌した。反応終了後、塩酸水を加え、更に塩化ナトリウムで飽和させた後、酢酸エチルで抽出した。得られた酢酸エチル溶液を1/3に濃縮、トルエンを加え、再度濃縮する操作を繰り返し、N-ヒドロキシマレインイミド体15gを得た。

【0104】次に、上で得たN-ヒドロキシマレインイミド体4.2gをジクロロメタンに溶解し、水冷しながらトリフルオロメタンスルfonyl酸無水物8.5gを1時間かけて滴下した。更に、トビリジン2.8gを2時間かけて滴下した後、氷浴をはずし室温に昇温そのまま10時間攪拌した。反応終了後蒸留水等で反応液を洗浄し、濃縮、ヘキサンに晶析し、ヘキサン層を濃縮したところ目的物が10g得られた。¹³C NMR等から下記構造を確認した。

【0105】

【化34】



【0106】(10) ポジ型フォトレジストの調製

上記合成例で合成した樹脂A～F 1.2gと光酸発生剤-1およびトリフェニルスルfonylウムトリフルオロメ

25 g

ることにより目的の共重合体を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は29000であった。

【0102】

トリシクロデカニルアクリレート	10.3 g
3-オキソシクロヘキシルアクリレート	5.2 g
アクリル酸	1.4 g
THF	25 g

タンスルフォネート（酸発生剤-2）0.1gをPGM EA（プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート）に溶解し固形分14%とした後、0.1μmのミクロフィルターで濾過、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。得られたレジスト溶液をスピンドルを用いてシリコンウエハー上に塗布し、120℃で90秒乾燥、約0.5μmのレジスト膜を作成、実施例1～

20 3、比較例1～3についてA r Fエキシマレーザー露光を、実施例4～6と比較例4～6に関してはK r Fエキシマレーザー露光を実施。100℃で90秒露光後加熱処理を行った後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリソシ、レジストパターンプロファイルを得た。

【0107】(11) 光学濃度の測定

上記のとおり合成した本発明の樹脂A～C、m/p-クレゾールノボラック樹脂、あるいは日本ソーダ製VP-800の各々1gを2-ヘプタノンに溶解し、固形分濃度15%の溶液とした。この溶液を0.20μmフィルターで濾過した。このポリマー溶液を石英ガラス基板上にスピンドルを用いて塗布、120℃で60秒乾燥し、1.0μmの膜を作成した。このようにして得られた塗膜の193nmの光学濃度を紫外線吸収装置を用いて測定した。結果を以下に示す。

樹脂A: 0.11 μ⁻¹

樹脂B: 0.13 μ⁻¹

樹脂C: 0.10 μ⁻¹

m/p-クレゾールノボラック樹脂: 1.0 μ⁻¹以上

40 日本ソーダ製、VP-8000: 1.0 μ⁻¹以上
以上のように、本発明の樹脂は本発明の目標とする露光波長領域である170～220nmにおいて高い透明性を有するのに對し、従来のi線レジスト等に用いられてきたノボラック樹脂やK r Fエキシマレーザーレジスト用樹脂として幅広く用いられるポリヒドロキシスチレン樹脂は透明性に問題のあることが明らかとなった。

【0108】(12) 感度の評価

1.0μmの大パターンを再現する露光量を感度とし、A r Fエキシマレーザー露光品に関しては実施例1のレジスト感度を1とした相対感度（実施例1以外の感度/

実施例1の感度)として表した。K r Fエキシマレーザー露光品に関しては実施例4のレジスト感度を1とした相対感度(実施例4以外の感度/実施例4の感度)として表した。

【0109】経時安定性に関しては、調液したレジストを30°Cで1ヶ月保存した後、上記感度測定し、保存前の感度からの変動率および、未露光部のプロファイルを

表1

	樹脂	酸発生剤	相対感度	感度変動率	膜べり量変動率
実施例1	A	1	1.0	5%以下	5%以下
実施例2	B	1	0.9	5%以下	5%以下
実施例3	C	1	1.1	5%以下	5%以下
実施例4	A	2	1.0	5%以下	5%以下
実施例5	B	2	0.9	5%以下	5%以下
実施例6	C	2	1.1	5%以下	5%以下
比較例1	D	1	1.7 (X)	5%以下	5%以下
比較例2	E	1	0.8	40% (X)	50% (X)
比較例3	F	1	1.5 (X)	5%以下	5%以下
比較例4	D	2	1.6 (X)	5%以下	5%以下
比較例5	E	2	0.7	40% (X)	50% (X)
比較例6	F	2	1.4 (X)	5%以下	5%以下

【0111】結果から明かなように、本発明に係わる各実施例のポジ型フォトレジストの感度、経時での感度変動および膜べり量変動率において、各々満足すべき良好な結果を得たが、各比較例のポジ型フォトレジストはどちらかの結果において問題があった。

【0112】

走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、現像後の膜厚を測定し、露光前と現像後の膜厚の変化を経時保存前後で測定し、露光前の膜厚で割った変化率である膜べり量の同じく変動率によって評価した。

【0110】

【表1】

	樹脂	酸発生剤	相対感度	感度変動率	膜べり量変動率
実施例1	A	1	1.0	5%以下	5%以下
実施例2	B	1	0.9	5%以下	5%以下
実施例3	C	1	1.1	5%以下	5%以下
実施例4	A	2	1.0	5%以下	5%以下
実施例5	B	2	0.9	5%以下	5%以下
実施例6	C	2	1.1	5%以下	5%以下
比較例1	D	1	1.7 (X)	5%以下	5%以下
比較例2	E	1	0.8	40% (X)	50% (X)
比較例3	F	1	1.5 (X)	5%以下	5%以下
比較例4	D	2	1.6 (X)	5%以下	5%以下
比較例5	E	2	0.7	40% (X)	50% (X)
比較例6	F	2	1.4 (X)	5%以下	5%以下

【発明の効果】本発明の共重合体を含む遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は高感度であり、かつ経時安定性、特に経時での感度変動、膜べり抑制の点で優れおり、170~220nmの光を利用したリソグラフィー用の素材としての使用に好適である。

フロントページの続き

(51) Int.C1.6

識別記号

F I

H O 1 L 21/027

H O 1 L 21/30

5 0 2 R